

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 57-107879

(43)Date of publication of application : 05.07.1982

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
// D21H 1/22

(21)Application number : 55-184682

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 25.12.1980

(72)Inventor : MIYAMOTO SHIGEHICO  
WATANABE YOSHINOBU**(54) PREPARATION OF RECORDING PAPER****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain recording paper excellent in the strength of a coated layer, ink absorption velocity, color development, etc. by a method wherein a coating liquid prepared by mixing an inorganic pigment whose main constituent is synthetic silica with an aqueous bonding agent is applied in a specific quantity in one coating and coating is made twice or more on the same surface.

**CONSTITUTION:** In the printing paper provided with a coated layer containing an inorganic pigment and an aqueous polymeric bonding agent on the surface of a supporting body, the inorganic pigment is constituted mainly by the synthetic silica (ex.: fine powder of silicic acid anhydride, hydrated silicic acid, calcium silicate, etc.). The coating liquid prepared by mixing this inorganic pigment of 100 parts with the aqueous bonding agent (ex.: PVA, starch oxide, etc.) of 5W18 parts is applied as the undercoat on one surface in the thickness of 2W9g/m<sup>2</sup> or below by one coating and dried, and this process of coating and drying is conducted twice or more on the same surface. By repeating twice the coating on the same surface, the strength of the coated layer, ink absorption velocity, color development and resolution are all improved.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-107879

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 M 5/00  
D 21 H 1/22

識別記号

庁内整理番号  
6906-2H  
7921-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 記録用紙の製造方法

⑯ 特 願 昭55-184682  
⑰ 出 願 昭55(1980)12月25日  
⑱ 発 明 者 宮本成彦  
東京都葛飾区東金町一丁目4番  
1号三菱製紙株式会社中央研究  
所内

⑲ 発 明 者 渡辺義信  
東京都葛飾区東金町一丁目4番  
1号三菱製紙株式会社中央研究  
所内  
⑳ 出 願 人 三菱製紙株式会社  
東京都千代田区丸の内三丁目4  
番2号  
㉑ 代 理 人 本木正也

明 細 書

1. 発明の名称

記録用紙の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 支持体表面に、無機顔料及び水性高分子塗着剤を含有する被覆層を設けてなる記録用紙において、該無機顔料が合成シリカであり、  
~~無機顔料~~ 10:0部に対して5部～15部の水性塗着剤を混合した塗被液を1回の塗工で片面2g/㎡以上9g/㎡以下塗布乾燥し、この塗布乾燥工程を2回以上同一面に重ねることを特徴とする記録用紙。
2. 水性高分子塗着剤がポリビニルアルコール又は酸化澱粉である特許請求の範囲第1項記載の記録用紙の製造方法。
3. 2回以上の塗布乾燥工程を繰返すことによつて塗布量を片面10g/㎡以上とする特許請求の範囲第1項記載の記録用紙の製造方法。

2. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット記録用紙に関するものであり、特に画像濃度が高く、画像の色調が鮮明で、かつ解像度が高い、多色記録に適したインクジェット記録用紙に関するものである。

近年、インクジェット記録方式は高速印字、低騒音性、記録パターンの融通性及び多色印字が容易である等を特徴として、情報機器をはじめとして、種々の用途に於いて優れた地位を有するものである。更に多色インクジェット方式により形成される画像は通常の多色印刷によるものに比較して遜色なく、製版が不要であり、作成部数が少ない場合には通常の製版方式による多色印刷より安価なことから、インクジェット方式を単なる記録用途にとどめず、多色印刷の分野にまで応用する試みが為されている。

一般の印刷に使用されるアート紙やコート紙はインクの吸収性が著しく劣るため、インクジェット記録終了後もインクが長時間表面に残り、取扱者が触れたり、紙の一面に付いたりし

て、記録面がこすられた場合、接着インクで面像が汚れる。又、高濃度面像部では、多量に付着したインクが収取されないまま重合し、或は乾れ出すなどの問題があり、実用性はない。

つまり、当該記録シートとしては、濃度の高い、鮮明な面像が得られ、しかも、インクの収取が早くてインクの乾れ出しなどが起らないこと、加えて、該シート面上でのインクドットの横方向への拡散を抑制し解像度をあげることが同時に要求される。

しかるに、本来インクの収取性と解像度、つまりインクの横方向への拡散と言った特性は収取性が高くなれば横方向への拡散も増大し、これを観察すれば、収取性自体も減少すると言った相矛盾する特性であることは自明である。これらを解決するために、紙のサイズ性を調整したり、比表面積の大きな填料、例えばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭素ホルマリン樹脂等を含込む等で、ある程度のインクジェット適性を持たせたものが提供されているが、これら

る。一般に解像力はシリカの塗布量を増加すると向上し、従つて、充分な解像力を使う場合、塗布量を $10\text{ g/m}^2$ 以上とする必要があるが、塗布量が $5\sim 20$ 部ではシリカが紙層から容易に脱落するため充分な解像力が得られる塗布層を設けることが出来ず、不適当である。つまり、塗布率比率を増しても、塗布量を減らしても、インクジェット適性に重要な解像度は低下する傾向にある。

ここに本発明者らは、解像度の良いインクジェット記録用紙を得るために、塗布用量、塗布量、塗布方法について鋭意研究した結果、塗布力を保つたまま塗布量を減らすことに成功し高解像度の記録用紙を得ることが出来た。

即ち、本発明は支持体表面に、合成シリカ<sup>と主成分とする無機材料</sup>及び水性高分子塗布剤を含有する被覆層を設けてなる記録用紙に於いて、水性高分子塗布剤を合成シリカ<sup>と主成分とする無機材料</sup>100部に対して5部～15部を混合した塗布液を1回の塗工で片面 $2\text{ g/m}^2$ 以上 $9\text{ g/m}^2$ 以下塗布乾燥し、この塗布乾燥工程を向

の幾どのものは、上記インクジェット適性のうちの一部分は満足するものの、面像の色調の鮮明さや、通常のオフセット印刷のような多色印刷にみられる見栄えのする面像を得ることは出来ない。更にインク収取性のよい顔料、例えば、非晶質シリカ粉末を塗布したインクジェット記録用紙が特開昭55-51553に開示され、又、特公昭53-790には微粉ケイ酸を塗布した光学読取りバーコード印刷用紙が開示されているが、これらに使用され、本発明でも使用しているシリカ粉末は、これを塗布するために塗布剤を多量に要し、特開昭55-51553に示されているようにシリカ100部に対し20部～150部もの塗布剤を使う必要があるが、塗布剤を増加すると乾燥された塗布層に細孔の減少とひび割れが生じ、インクがそのひび割れにそつて走り、解像力が悪くなる。

一方、特公昭53-790では、光学読取りバーコード印刷用紙としてシリカ100部に対し5～20部の塗布剤を使うことが示されてい

一面に対して2回以上重ねることによって塗布力を保持したまま塗布量を増し、塗布量増加に伴つて高解像度の記録用紙を製造出来ることを発見したものである。

被覆層中の水性塗布剤量が、顔料に対して5部～15部の場合、片面 $10\text{ g/m}^2$ 以上の塗布を1回の塗布工程で設けると塗布力が不足し塗布が紙表面から剥離して実用性がない。1回の塗布量を $9\text{ g/m}^2$ 以下にすると上記水性塗布剤量で充分に塗布する。それがいかなる理由によるか理論的因果は明確ではないが塗布層が紙層上に形成されてから乾燥するまでの間の塗布剤の移動や乾燥後の塗布強度と紙層との塗布強度とのバランスが不均衡になり紙層-塗布層が弱くなるのではないかと考えられる。

本発明で使用する合成シリカとは、微粉シリカとも呼ばれ、微粉の無水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムを指す。これらのおもな製法は

(1) 乾式法(四塩化ケイ素の熱分解による)

(2) 過式塩(ケイ酸ナトリウムの酸、二酸化炭素、アンモニウム塩などの複分解による沈生成)

(3) エーロゲル法(アルコールのような有機液体とシリカゲルをオートクレーブ中で加熱)の法に大別される。

合成シリカと併用出来る原料としては、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭化亜鉛、チタンホワイト、珪灰土、ポリエチレン微粉末、ポリスチレン微粉末、炭素微粉末、などの通常紙塗布に使用されている原料や、ガラス微粉末、ケイ石粉、コロイダルシリカ等の紙記性を改良する為に併用される無機質微粉末を使用出来る。この場合、合成シリカ100部に対して上記併用原料は0~100部、好ましくは0~50部である。

水性高分子塗布用としては、例えば、酸化脂肪、エーテル化脂肪、エステル化脂肪、アキストリン等の脂肪類、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ等のセルロー

ス誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸誘導体、過のステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン不飽和ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基反応性重合体ラテックス、メラミン樹脂等の熱硬化合成樹脂系塗布用等が用いられる。

これらの塗布用は原料100部に対して2部~15部、好ましくは5部~15部添加される。

更に必要ならば原料分散剤、増粘剤、流動性剤、消泡剤、親油剤、離液剤、着色剤等を適宜配合することは特性を損なわない限り何ら差し支えない。

本発明の塗工機としては、一般に原料塗布系の製造に用いられているブレードコーター、エ

アーナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、グラビアコーター等いずれも適用出来る。

塗布後の乾燥は通常の乾燥方法、例えばガスヒーター、電気ヒーター、蒸気加熱ヒーター、熱風加熱等の各種方式で、乾燥して、塗布シートを作る。

本発明によればこれらの塗布、乾燥の際1回の塗布量は片面2g/㎡~3g/㎡の範囲に制限される。1回の塗布量2g/㎡~3g/㎡の塗布、乾燥工程を同じ面に対して2回以上重ねることにより合計の塗布量を10g/㎡以上、好ましくは10g/㎡~25g/㎡とすることが必要である。

支持体としては、通常のサイジングを施した紙や、無サイズ紙、さらには熱可塑性合成樹脂フィルム等が使用でき、その材質に特に制限はないが、熱可塑性合成樹脂フィルムとしては、通常 ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビ

ニル、ポリメチルメタクリレート、即ちセルローズ等が用いられる。支持体に塗布層を設けただけのシートは、平滑性、解像度に劣り、インクジェットによる多色記録後の画像が今一つ見栄えがしないし、最少の塗布層量で充分なる塗布層強度を得ることが出来ない。したがって前述のように塗布、乾燥後、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性及び塗布層強度を与えることによりインクジェット画像の仕上りをよくすることが可能である。スーパーカレンダー装置は比較的高ニップ圧力の200kg/㎡前後の圧力でスチール仕上ロールの温度70℃前後で使用される。グロスカレンダーにより紙面を仕上げる方法は紙面に一時的な可塑状態を起させる温度条件下で所望仕上げドラムに塗布層を押し付けて仕上げるものであり、グロスカレンダーの条件はスーパーカレンダーに比較して一般に低く90kg/㎡前後であり、温度条件は150℃前後と高い条件で使用される。

この為に、スーパーカレンダー加工は塗被層を圧縮しかつ緻密にするためインクジェット通性の要素の一つであるインク吸収性を若干低下させる。これに対して、グロスカレンダー加工は表面中に可塑性の一時的状態を起させて、これにより塗質を適度に圧縮することなく、高度の仕上げが得られるため、よりかさ高の塗被層が得られ、このかさ高さがインクの吸収性をより与えるため本発明の目的のためには望ましい。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するがこれらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す $\alpha$ 及び $\beta$ は重量部及び重量%を意味する。

以下に実施例中の諸物性値の測定方法を示す。

#### (1) インク吸収速度

インクジェット用水性インクのインク滴 $0.0006\mu$ を表面に付着させた瞬間から全部が吸収されるまでの時間を顕微鏡下で測定した。(秒)

ビタシール $\#1500$ )100部を水300部に分散して25%としたスラリーに対して、10%濃度で溶解したポリビニルアルコール(クラレ製PVA 117)を100部(固成分として10部)添加しよく攪拌して20%濃度の塗液を調製した。

これを表1に示したような片面塗布量、塗布回数でエアナイフコーターで塗布、乾燥し、次いでスーパーカレンダーをかけて表面を平滑にして記録用紙を得た。

表 1

高	1回目塗布量 g/m <sup>2</sup>	2回目塗布量 g/m <sup>2</sup>	3回目塗布量 g/m <sup>2</sup>
実施例1	2	5	—
“ 2	5	5	—
“ 3	8	5	—
“ 4	7.5	7.5	—
“ 5	5	5	5
比較例1	11	—	—
“ 2	13	—	—
“ 3	15	—	—

#### (2) 発色性

シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4色の水性インクをインクジェット装置で印字したものについて、その色の鮮明さを肉眼で観察し判定した。

#### (3) 塗被層強度

塗被層の表面強度をR I印刷適性試験機(明製作所製)を用いて試料を一定のタックをもつインクで印刷し、その試料表面の塗被層のむけを観察し判定した。

○→×になる程塗被層強度が弱くなる。

#### (4) 解像度

インクジェット用水性インクの直径100 $\mu$ mのインク滴を表面に付着させ、吸収された後でインク滴の印した面積を測定して直径を算出した( $\mu$ m<sup>2</sup>)。直径が小さい程解像度が良好である。

#### 実施例1~5

秤量0.3g/m<sup>2</sup>、ステキヒドサイズ度20秒のコート原紙に、合成シリカ(多木化学製

これらの記録用紙についてインクジェット通性を測定した結果を表2に示す。

実施例1~5の1回の塗布量が2~9.9g/m<sup>2</sup>で2回以上塗り重ねたものは解像度及び接着力共に良好であることがわかる。

表 2

項目 試料	解像度 $\mu$ m	塗被層強度
実施例1	180	○
“ 2	160	○
“ 3	155	○
“ 4	150	○
“ 5	150	○
比較例1	160	×
“ 2	153	×
“ 3	151	×

#### 実施例6~8

合成シリカ(多木化学製ビタシール $\#1500$ )を80部、ガラス粉(日本硝子製

顔料CCP-325)を20部混合した原料に対して20%濃度で溶解したポリビニルアルコール(クラレ製PVA105)を表3に示した各種添加量で添加し、水を加えて20%濃度の塗液を調製した。

これを片側1回塗布量6g/m<sup>2</sup>でエアークレイフコーターで塗布、乾燥し、次いで2回塗布量7g/m<sup>2</sup>で同様に塗布乾燥し、次いでスーパーカレンダーをかけて表面を平滑にして記録用紙を得た。

比較として1回塗布のみのものも作製し同様に仕上げた。

表 3

例	原料100部に対する PVA添加量(重量分) 部	1回塗布量 g/m <sup>2</sup>	2回塗布量 g/m <sup>2</sup>
比較例4	3	6	7
実施例6	5	6	7
7	10	6	7
8	18	6	7
比較例5	25	6	7
6	40	6	7
7	25	13	—
8	40	13	—

これらの記録用紙についてインクジェット通性を測定した結果を表4に示す。

表 4

例	インク吸収 速度(秒)	発色性	塗液濃度	所塗度 (mm)
比較例4	0.5>	○	×	150
実施例6	0.5>	○	○	155
7	0.5>	○	○	162
8	0.5>	○	○	180
比較例5	0.7	△	○	260
6	1.1	×	○	310
7	0.8	△	×	270
8	1.2	×	△	320

実施例6～8の塗布用紙添加量5部～18部の2回重ね塗りが塗布用紙のインク吸収速度、発色性及び所塗度において全て優れていることがわかる。